

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
17. Mai 2001 (17.05.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 01/34672 A1

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: C08G 18/08,  
18/63, C08F 283/00, C09D 175/14

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/09848

(22) Internationales Anmeldedatum:  
9. Oktober 2000 (09.10.2000)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
199 53 446.2 6. November 1999 (06.11.1999) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme  
von US): BASF COATINGS AG [DE/DE]; Glasuritstr. 1,  
48165 Münster (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): FIGGER, Hans-Jür-  
gen [DE/DE]; Eupener Weg 11 a, 48149 Münster (DE).

(74) Anwalt: FITZNER, Uwe; Lintorfer Str. 10, 40878 Ratin-  
gen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,  
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU,  
CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,  
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK,  
LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,  
MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL,  
TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH,  
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eura-  
sisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM),  
europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI,  
FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI-Patent  
(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE,  
SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— Mit internationalem Recherchenbericht.

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen  
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on  
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe  
der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: POLYURETHANES AND GRAFT COPOLYMERS BASED ON POLYURETHANE AND THEIR USE IN THE PRO-  
DUCTION OF COATING MATERIALS, ADHESIVES AND SEALING MASSES

(54) Bezeichnung: POLYURETHANE UND PFROPFMISCHPOLYMERISATE AUF POLYURETHANBASIS SOWIE IHRE  
VERWENDUNG ZUR HERSTELLUNG VON BESCHICHTUNGSTOFFEN, KLEBSTOFFEN UND DICHTUNGSMASSEN

(57) Abstract: The invention relates to an olefinically unsaturated, hydrophilic or hydrophobic polyurethane (B), which can be  
produced as follows: (1) a polyurethane pre-polymer (B1), produced by at least reacting (B1.1) at least one poly-isocyanate with  
(B1.2) at least one saturated and/or olefinically unsaturated higher-molecular and/or lower-molecular polyol in one or more stages  
so that, according to the statistical mean, at least one free isocyanate group per molecule still remains, is reacted with (2) at least  
one compound (B1.3) containing at least two functional groups which are reactive to isocyanate, in such a way that no remaining  
free isocyanate groups are detectable. (3) The resultant polyurethane is then reacted with at least one anhydride of an alpha,beta-  
unsaturated carboxylic acid. The invention also relates to the use of said polyurethane (B) for producing graft copolymers and to the  
use of the polyurethane (B) and the graft copolymers for producing coating materials, adhesives and sealing masses.

(57) Zusammenfassung: Olefinisch ungesättigtes hydrophiles oder hydrophobes Polyurethan (B), herstellbar, indem man (1) ein  
Polyurethanpräpolymer (B1), herstellbar, indem man zumindest (B1.1) mindestens ein Polyisocyanat und (B1.2) mindestens ein  
gesättigtes und/oder olefinisch ungesättigtes höhermolekulares und/oder niedermolekulares Polyol, in einer oder in mehreren Stuf-  
en miteinander umsetzt, so daß im statistischen Mittel noch mindestens eine freie Isocyanatgruppe pro Molekül verbleibt; mit (2)  
mindestens einer Verbindung (B1.3) mit mindestens zwei isocyanatreaktiven funktionellen Gruppen umsetzt, so daß keine freien  
Isocyanatgruppen mehr nachweisbar sind, wonach man (3) das resultierende Polyurethan mit mindestens einem Anhydrid einer al-  
pha,beta-ungesättigten Carbonsäure umsetzt; die Verwendung des Polyurethans (B) zur Herstellung von Pfropfmischpolymerisaten  
sowie die Verwendung des Polyurethans (B) und der Pfropfmischpolymerisate zur Herstellung von Beschichtungsmassen, Klebstof-  
fen und Dichtungsmassen.

WO 01/34672 A1

**Polyurethane und Pffropfmischpolymerisate auf Polyurethanbasis sowie ihre Verwendung zur Herstellung von Beschichtungsstoffen, Klebstoffen und Dichtungsmassen**

- 5 Die vorliegende Erfindung betrifft neue Polyurethane und neue Pffropfmischpolymerisate auf Polyurethanbasis. Außerdem betrifft die vorliegende Erfindung neue Verfahren zur Herstellung von Polyurethanen und Pffropfmischpolymerisaten auf Polyurethanbasis. Des weiteren betrifft die vorliegende Erfindung die Verwendung der neuen Polyurethane und der neuen
- 10 Pffropfmischpolymerisate auf Polyurethanbasis zur Herstellung von Beschichtungsstoffen, Klebstoffen und Dichtungsmassen.

- Pffropfmischpolymerisate, die in Wasser löslich oder dispergierbar sind, sind aus der europäischen Patentschrift EP-A-0 608 021 bekannt. Sie bestehen aus einem
- 15 Kern aus einem hydrophoben olefinisch ungesättigten Polyurethan und einer Schale aus einem hydrophilen Acrylatcopolymeren, die eine Säurezahl von 30 bis 120 mg KOH/g aufweist. Das hydrophobe olefinisch ungesättigte Polyurethan wird hergestellt, indem man niedermolekulare Diole oder Polyesterdiole einer Säurezahl von weniger als 5 mg KOH/g mit Diisocyanaten und 1-(1-Isocyanato-1-
- 20 methylethyl)-3-(1-methylethenyl)-benzol (Dimethyl-m-isopropenylbenzylisocyanat) umsetzt, wodurch insbesondere endständige Ethylenarylengruppen resultieren. Im Anschluß daran wird ein Gemisch aus olefinisch ungesättigte Monomeren in der Gegenwart des hydrophoben olefinisch ungesättigten Polyurethans in Lösung polymerisiert, wonach das erhaltene
- 25 Pffropfmischpolymerisat neutralisiert und in Wasser dispergiert wird, wodurch eine Sekundärdispersion resultiert.

- Wesentlich hierbei ist, daß die olefinisch ungesättigten Gruppen über Verbindungen, die mindestens eine olefinisch ungesättigte Gruppe und
- 30 mindestens eine Isocyanatgruppe im Molekül enthalten, in die Polyurethane eingeführt werden müssen.

Aus dem deutschen Patent DE-C-197 22 862 ist ein Pfropfmischpolymerisat bekannt, das erhältlich ist, indem man in einer Dispersion eines olefinisch ungesättigten, hydrophile funktionelle Gruppen aufweisenden Polyurethans mit  
5 im statistischen Mittel 0,05 bis 1,1 polymerisierbaren Doppelbindungen pro Molekül olefinisch ungesättigte Monomere polymerisiert, wodurch die Primärdispersion des Pfropfmischpolymerisats resultiert. Außerdem geht aus dem deutschen Patent ein Pfropfmischpolymerisat hervor, das erhältlich ist, indem man in einer organischen Lösung eines olefinisch ungesättigten hydrophoben  
10 Polyurethans mit im statistischen Mittel 0,05 bis 1,1 polymerisierbaren Doppelbindungen pro Molekül eine Mischung aus olefinisch ungesättigten Monomeren polymerisiert, die mindestens ein Carbonsäuregruppen enthaltendes Monomer aufweist. Das resultierende Pfropfmischpolymerisat wird neutralisiert und in einem wäßrigem Medium dispergiert, wodurch die Sekundärdispersion  
15 resultiert.

Vergleichbare Polyurethane und hierauf basierende Pfropfmischpolymerisate gehen auch aus der deutschen Patentanmeldung DE-A-196 45 761 oder aus den europäischen Patentanmeldungen EP-A-0 522 419 oder EP-A-0 522 420 hervor.

20

Diesen bekannten olefinisch ungesättigten Polyurethanen ist gemeinsam, daß die olefinisch ungesättigten Gruppen über Verbindungen, die mindestens eine isocyanatreaktive funktionelle Gruppe und mindestens eine olefinisch ungesättigte Doppelbindung enthalten, eingeführt werden müssen.

25

Nachteilig ist hierbei, daß für die Bereitstellung der Verbindungen zur Einführung olefinisch ungesättigter Doppelbindungen in Polyurethane ein erhöhter synthetischer Aufwand getrieben werden muß.

30 Nicht zuletzt kann sich in manchen Fällen der Gehalt der Polyurethane an olefinisch ungesättigten Gruppen als zu niedrig für eine vollständige Pfropfung

erweisen, so daß ein großer Teil der aufzupfropfenden Monomere separate Homo- und/oder Copolymerisate neben dem Polyurethan bildet, die die anwendungstechnischen Eigenschaften der Pfropfmischpolymerisate und der hiermit hergestellten Beschichtungsstoffe, Klebstoffe und Dichtungsmassen  
5 beeinträchtigen können. Dieser Nachteil ist nicht ohne weiteres durch eine Erhöhung des Doppelbindungsanteils in den zu pfropfenden Polyurethanen zu beheben, weil hierdurch andere wichtige anwendungstechnische Eigenschaften der Polyurethane in Mitleidenschaft gezogen werden.

10 Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, neue olefinisch ungesättigte hydrophile oder hydrophobe Polyurethane bereitzustellen, die eine besonders hohe Pfropfaktivität aufweisen und in einfacher Weise erhältlich sind. Des weiteren ist es die Aufgabe der vorliegenden Erfindung neue Pfropfmischpolymerisate auf der Basis der neuen olefinisch ungesättigten  
15 hydrophilen oder hydrophoben Polyurethane bereitzustellen.

Demgemäß wurde das neue olefinisch ungesättigte hydrophile oder hydrophobe Polyurethan (B) gefunden, das herstellbar ist, indem man

20 (1) ein Polyurethanpräpolymer (B1), herstellbar, indem man zumindest

(B1.1) mindestens ein Polyisocyanat und

(B1.2) mindestens ein gesättigtes und/oder olefinisch ungesättigtes  
25 höhermolekulares und/oder niedermolekulares Polyol,

in einer oder in mehreren Stufen miteinander umgesetzt, so daß im statistischen Mittel noch mindestens eine freie Isocyanatgruppe pro Molekül verbleibt;

30

mit

- (2) mindestens einer Verbindung (B1.3) mit mindestens zwei isocyanatreaktiven funktionellen Gruppen umgesetzt, so daß keine freien Isocyanatgruppen mehr nachweisbar sind, wonach man

5

- (3) das resultierende Polyurethan mit mindestens einem Anhydrid einer alpha,beta-ungesättigten Carbonsäure umgesetzt.

Im folgenden wird das neue olefinisch ungesättigte hydrophile oder hydrophobe Polyurethan (B) als „erfindungsgemäßes Polyurethan (B)“ bezeichnet.

10

Des weiteren wurde das neue Pfropfmischpolymerisat gefunden, das

15

- (A) mindestens ein aufgepfropftes (Co)Polymerisat und

- (B) mindestens ein Polyurethan,

20

enthält und das herstellbar ist, indem man mindestens ein Monomer (a) in Lösung oder in Emulsion in Gegenwart mindestens eines erfindungsgemäßen Polyurethans (B) radikalisch (co)polymerisiert.

25

Im folgenden wird das neue Pfropfmischpolymerisat auf der Basis des erfindungsgemäßen Polyurethans (B) als „erfindungsgemäßes Pfropfmischpolymerisat“ bezeichnet.

30

Im Hinblick auf den Stand der Technik war es überraschend und für den Fachmann nicht vorhersehbar, daß die Aufgabe, die der vorliegenden Erfindung zugrunde lag, mit Hilfe der erfindungsgemäßen Polyurethane (B) und der erfindungsgemäßen Pfropfmischpolymerisate gelöst werden konnte. Insbesondere überraschte, daß die erfindungsgemäßen Polyurethane (B) und die erfindungsgemäßen Pfropfmischpolymerisate in einfacher Weise gezielt

hergestellt werden können, ohne daß es hierbei zu einer Schädigung der erfindungsgemäßen Produkte kommt. Des weiteren überraschte die außerordentlich breite Verwendbarkeit der erfindungsgemäßen Polyurethane (B) und der erfindungsgemäßen Pfropfmischpolymerisate.

5

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist unter der Eigenschaft hydrophil die konstitutionelle Eigenschaft eines Moleküls oder einer funktionellen Gruppe zu verstehen, in die wäßrige Phase einzudringen oder darin zu verbleiben. Demgemäß ist im Rahmen der vorliegenden Erfindung unter der Eigenschaft

10 hydrophob die konstitutionelle Eigenschaft eines Moleküls oder einer funktionellen Gruppe zu verstehen, sich gegenüber Wasser exophil zu verhalten, d. h., sie zeigen die Tendenz, in Wasser nicht einzudringen oder die wäßrige Phase zu verlassen. Ergänzend wird auf Römpp Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1998, »Hydrophilie«,

15 »Hydrophobie«, Seiten 294 und 295, mit verwiesen.

Das erfindungsgemäße Polyurethan (B) enthält mindestens eine seitenständige und/oder mindestens eine endständige olefinisch ungesättigte Gruppe. Mit anderen Worten: das erfindungsgemäße Polyurethan (B) enthält mindestens eine

20 seitenständige, mindestens eine endständige oder mindestens eine seitenständige und mindestens eine endständige olefinisch ungesättigte Gruppe.

Beispiele geeigneter olefinisch ungesättigter Gruppen sind (Meth)Acrylat-, Ethacrylat-, Crotonat- oder Cinnamatgruppen, von denen die Methacrylat- und

25 Acrylatgruppen, insbesondere aber die Methacrylatgruppen, besonders vorteilhaft sind und erfindungsgemäß besonders bevorzugt angewandt werden.

Darüber hinaus kann das erfindungsgemäße Polyurethan (B) noch weitere seitenständige und/oder endständige olefinisch ungesättigte Gruppen wie

30 Ethenylarylen-, Vinylether-, Vinylester-, Dicyclopentadienyl-, Norbornenyl-, Isoprenyl-, Isoprenyl-, Isopropenyl-, Allyl- oder Butenylgruppen;

Dicyclopentadienyl-, Norbornenyl-, Isoprenyl-, Isopropenyl-, Allyl- oder Butenylethergruppen oder Dicyclopentadienyl-, Norbornenyl-, Isoprenyl-, Isopropenyl-, Allyl- oder Butenylestergruppen enthalten.

- 5 Das erfindungsgemäße Polyurethan (B) ist im vorstehend genannten Sinne hydrophil oder hydrophob. Hinsichtlich ihrer Verwendung zur Herstellung der erfindungsgemäßen Pfröpfmischpolymerisate bieten die hydrophilen erfindungsgemäßen Polyurethane (B) gewisse Vorteile und werden deshalb bevorzugt verwendet.

10

Die hydrophilen erfindungsgemäßen Polyurethane (B) enthalten hydrophile funktionelle Gruppen. Beispiele geeigneter hydrophiler funktioneller Gruppen sind die nachstehend beschriebenen, von denen Carbonsäuregruppen und/oder Carboxylatgruppen von besonderem Vorteil sind und deshalb erfindungsgemäß

15 ganz besonders bevorzugt verwendet werden.

- Die erfindungsgemäßen Polyurethane (B) können im statistischen Mittel mindestens eine blockierte Isocyanatgruppe pro Molekül enthalten. Vorzugsweise werden mindestens zwei blockierte Isocyanatgruppen angewandt. Die blockierten
- 20 Isocyanatgruppen können hinsichtlich der Polymerhauptkette des erfindungsgemäßen Polyurethans (B) endständig oder seitenständig sein. Die blockierten Isocyanatgruppen resultieren aus der Umsetzung freier Isocyanatgruppen mit geeigneten Blockierungsmitteln. Beispiele geeigneter Blockierungsmittel sind die nachstehend beschriebenen. Im allgemeinen werden
- 25 diese Gruppen dann verwendet, wenn die erfindungsgemäßen Polyurethane (B) selbstvernetzende Eigenschaften aufweisen sollen.

- Bekanntermaßen bezeichnet der Begriff „selbstvernetzend“ die Eigenschaft eines Bindemittels (zu dem Begriff vgl. Römpf Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg
- 30 Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1998, »Bindemittel«, Seiten 73 und 74), mit sich selbst Vernetzungsreaktionen einzugehen. Voraussetzung hierfür ist, das in

den Bindemitteln bereits beide Arten von komplementären reaktiven funktionellen Gruppen enthalten sind, die für eine Vernetzung notwendig sind. Als fremdvernetzend werden dagegen solche Beschichtungsstoffe, Klebstoffe und Dichtungsmassen bezeichnet, worin die eine Art der komplementären reaktiven funktionellen Gruppen in dem Bindemittel, und die andere Art in einem Härter oder Vernetzungsmittel vorliegen. Ergänzend wird hierzu auf Römpf Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1998, »Härtung«, Seiten 274 bis 276, insbesondere Seite 275, unten, verwiesen.

- 10 Das erfindungsgemäße Polyurethan (B) ist erhältlich, indem man in einem ersten Verfahrensschritt ein Polyurethanpräpolymer (B1), das mindestens eine freie Isocyanatgruppe enthält, herstellt.

Das Polyurethanpräpolymer (B1) ist linear, verzweigt oder kammartig, insbesondere aber linear, aufgebaut. Hierbei enthält das lineare Polyurethanpräpolymer (B1) vorzugsweise zwei freie Isocyanatgruppen, insbesondere zwei endständige freie Isocyanatgruppen. Die verzweigten oder kammartig aufgebauten Polyurethanpräpolymere (B1) enthalten vorzugsweise mindestens zwei, insbesondere mehr als zwei freie Isocyanatgruppen, wobei  
20 endständige freie Isocyanatgruppen bevorzugt sind.

Methodisch gesehen weist die Herstellung der erfindungsgemäß zu verwendenden Polyurethanpräpolymere (B1) keine Besonderheiten auf, sondern erfolgt beispielsweise wie in den Patentschriften DE-C-197 22 862, DE-A-196 45 761, EP-A-0 522 419 oder EP-A-0 522 420 beschrieben, durch Umsetzung mindestens  
25 eines Polyisocyanats (B1.1), insbesondere eines Diisocyanats (B1.1), mit mindestens einem Polyol (B1.2), insbesondere einem Diol (B1.2), wobei die Isocyanatkomponente (B1.1) im molaren Überschuß angewandt wird, so daß endständige freie Isocyanatgruppen resultieren.



Vorzugsweise werden für die Herstellung der Polyurethanpräpolymere (B1) Diisocyanate (B1.1) sowie gegebenenfalls in untergeordneten Mengen Polyisocyanate (B1.1) zur Einführung von Verzweigungen verwendet. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung sind unter untergeordneten Mengen Mengen zu verstehen, die kein Gelieren der Polyurethanpräpolymere (B1) bei ihrer Herstellung bewirken. Letzteres kann auch noch durch die Mitverwendung geringer Mengen an Monoisocyanaten verhindert werden.

Beispiele für geeignete Diisocyanate (B1.1) sind Isophorondiisocyanat (= 5-Isocyanato-1-isocyanatomethyl-1,3,3-trimethyl-cyclohexan), 5-Isocyanato-1-(2-isocyanatoethyl-1-yl)-1,3,3-trimethyl-cyclohexan, 5-Isocyanato-1-(3-isocyanatoprop-1-yl)-1,3,3-trimethyl-cyclohexan, 5-Isocyanato-(4-isocyanatobut-1-yl)-1,3,3-trimethyl-cyclohexan, 1-Isocyanato-2-(3-isocyanatoprop-1-yl)-cyclohexan, 1-Isocyanato-2-(3-isocyanatoethyl-1-yl)cyclohexan, 1-Isocyanato-2-(4-isocyanatobut-1-yl)-cyclohexan, 1,2-Diisocyanatocyclobutan, 1,3-Diisocyanatocyclobutan, 1,2-Diisocyanatocyclopentan, 1,3-Diisocyanatocyclopentan, 1,2-Diisocyanatocyclohexan, 1,3-Diisocyanatocyclohexan, 1,4-Diisocyanatocyclohexan, Dicyclohexylmethan-2,4-diisocyanat, Trimethylendiisocyanat, Tetramethylendiisocyanat, Pentamethylendiisocyanat, Hexamethylendiisocyanat, Ethylethylendiisocyanat, Trimethylhexandiisocyanat, Heptanmethylethylendiisocyanat oder Diisocyanate, abgeleitet von Dimerfettsäuren, wie sie unter der Handelsbezeichnung DDI 1410 von der Firma Henkel vertrieben und in den Patentschriften DO 97/49745 und WO 97/49747 beschrieben werden, insbesondere 2-Heptyl-3,4-bis(9-isocyanatononyl)-1-pentyl-cyclohexan, oder 1,2-, 1,4- oder 1,3-Bis(isocyanatomethyl)cyclohexan, 1,2-, 1,4- oder 1,3-Bis(2-isocyanatoethyl-1-yl)cyclohexan, 1,3-Bis(3-isocyanatoprop-1-yl)cyclohexan, 1,2-, 1,4- oder 1,3-Bis(4-isocyanatobut-1-yl)cyclohexan, flüssiges Bis(4-isocyanatocyclohexyl)methan eines trans/trans-Gehalts von bis zu 30 Gew.-%, vorzugsweise 25 Gew.-% und insbesondere 20 Gew.-%, wie es den Patentschriften DE-A-44 14 032, GB-A-1220717, DE-A-16 18 795 oder DE-A-17

93 785 beschrieben wird; Toluylendiisocyanat, Xylylendiisocyanat, Bisphenylendiisocyanat, Naphthylendiisocyanat oder Diphenylmethandiisocyanat.

Beispiele geeigneter Polyisocyanate (B1.1) sind die Isocyanurate der vorstehend  
5 beschriebenen Diisocyanate.

Beispiele gut geeigneter Monoisocyanate sind Phenylisocyanat, Cyclohexylisocyanat oder Stearylisocyanat oder Vinylisocyanat, Methacryloylisocyanat und/oder 1-(1-Isocyanato-1-methylethyl)-3-(1-  
10 methylethenyl)-benzol (TMI® der Firma CYTEC), durch die ein Teil der olefinisch ungesättigten Gruppen, insbesondere Ethenylarylengruppen der Formel I, in die Polyurethanpräpolymeren (B1) eingeführt werden kann.

Beispiele geeigneter Polyole (B1.2) sind gesättigte oder olefinisch ungesättigte  
15 Polyesterpolyole, welche durch Umsetzung von

- gegebenenfalls sulfonierten gesättigten und/oder ungesättigten Polycarbonsäuren oder deren veresterungsfähigen Derivaten, gegebenenfalls zusammen mit Monocarbonsäuren, sowie  
20
- gesättigten und/oder ungesättigten Polyolen, gegebenenfalls zusammen mit Monoolen,

hergestellt werden.

25

Beispiele für geeignete Polycarbonsäuren sind aromatische, aliphatische und cycloaliphatische Polycarbonsäuren. Bevorzugt werden aromatische und/oder aliphatische Polycarbonsäuren eingesetzt.

30 Beispiele für geeignete aromatische Polycarbonsäuren sind Phthalsäure, Isophthalsäure, Terephthalsäure, Phthalsäure-, Isophthalsäure- oder

Terephthalsäuremonosulfonat, oder Halogenphthalsäuren, wie Tetrachlor- bzw. Tetrabromphthalsäure, von denen Isophthalsäure vorteilhaft ist und deshalb bevorzugt verwendet wird.

- 5 Beispiele für geeignete acyclische aliphatische oder ungesättigte Polycarbonsäuren sind Oxalsäure, Malonsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Pimelinsäure, Korksäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Undecandicarbonsäure oder Dodecandicarbonsäure oder Maleinsäure, Fumarsäure oder Itaconsäure von denen Adipinsäure, Glutarsäure, Azelainsäure, 10 Sebacinsäure, Dimerfettsäuren und Maleinsäure vorteilhaft sind und deshalb bevorzugt verwendet werden.

- Beispiele für geeignete cycloaliphatische und cyclische ungesättigte Polycarbonsäuren sind 1,2-Cyclobutandicarbonsäure, 1,3- 15 Cyclobutandicarbonsäure, 1,2-Cyclopentandicarbonsäure, 1,3-Cyclopentandicarbonsäure, Hexahydrophthalsäure, 1,3-Cyclohexandicarbonsäure, 1,4-Cyclohexandicarbonsäure, 4-Methylhexahydrophthalsäure, Tricyclodecandicarbonsäure, Tetrahydrophthalsäure oder 4-Methyltetrahydrophthalsäure. Diese Dicarbonsäuren können sowohl in ihrer cis- als auch in ihrer 20 trans-Form sowie als Gemisch beider Formen eingesetzt werden.

Weitere Beispiele für geeignete Polycarbonsäuren sind polymere Fettsäuren, insbesondere solche mit einem Dimerengehalt von mehr als 90 Gew.-%, die auch als Dimerfettsäuren bezeichnet werden.

25

Geeignet sind auch die veresterungsfähigen Derivate der obengenannten Polycarbonsäuren, wie z.B. deren ein- oder mehrwertige Ester mit aliphatischen Alkoholen mit 1 bis 4-C-Atomen. Außerdem können auch die Anhydride der obengenannten Polycarbonsäuren eingesetzt werden, sofern sie existieren.

30

Gegebenenfalls können zusammen mit den Polycarbonsäuren auch Monocarbonsäuren eingesetzt werden, wie beispielsweise Benzoesäure, tert.-Butylbenzoesäure, Laurinsäure, Isononansäure oder Fettsäuren natürlich vorkommender Öle sowie Acrylsäure, Methacrylsäure, Ethacrylsäure oder  
 5 Crotonsäure, durch die ein Teil der olefinisch ungesättigten Gruppen in das Polyurethanprepolymer (B1) eingeführt werden kann. Bevorzugt wird als Monocarbonsäure Isononansäure eingesetzt.

Beispiele geeigneter Polyole sind Diole und Triole, insbesondere Diole.  
 10 Üblicherweise werden Triole neben den Diolen in untergeordneten Mengen verwendet, um Verzweigungen in die Polyesterpolyole (B1.2) einzuführen. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung sind unter untergeordneten Mengen Mengen zu verstehen, die kein Gelieren der Polyesterpolyole (B1.2) bei ihrer Herstellung bewirken.

15

Beispiele geeigneter Diole sind Ethylenglykol, 1,2- oder 1,3-Propandiol, 1,2-, 1,3- oder 1,4-Butandiol, 1,2-, 1,3-, 1,4- oder 1,5-Pentandiol, 1,2-, 1,3-, 1,4-, 1,5- oder 1,6-Hexandiol, Hydroxypivalinsäureneopentylester, Neopentylglykol, Diethylenglykol, 1,2-, 1,3- oder 1,4-Cyclohexandiol, 1,2-, 1,3- oder 1,4-  
 20 Cyclohexandimethanol, Trimethylpentandiol, Ethylbutylpropandiol, die stellungsisomeren Diethyloctandiole, 2-Butyl-2-ethylpropandiol-1,3, 2-Butyl-2-methylpropandiol-1,3, 2-Phenyl-2-methylpropan-diol-1,3, 2-Propyl-2-ethylpropandiol-1,3, 2-Di-tert.-butylpropandiol-1,3, 2-Butyl-2-propylpropandiol-1,3, 1-Dihydroxymethyl-bicyclo[2.2.1]heptan,  
 25 2,2-Diethylpro-pandiol-1,3, 2,2-Dipropylpropandiol-1,3, 2-Cyclohexyl-2-methylpropandiol-1,3, 2,5-Dimethyl-hexandiol-2,5, 2,5-Diethylhexandiol-2,5, 2-Ethyl-5-methylhexandiol-2,5, 2,4-Dimethylpentandiol-2,4, 2,3-Dimethylbutandiol-2,3, 1,4-(2'-Hydroxypropyl)-benzol oder 1,3-(2'-Hydroxypropyl)-benzol.

30

Von diesen Diolen sind 1,6-Hexandiol und Neopentylglykol besonders vorteilhaft und werden deshalb besonders bevorzugt verwendet.

Die vorstehend genannten Diole können auch als Diole (B1.2) für die Herstellung  
5 der Polyurethanpräpolymere (B1) eingesetzt werden.

Beispiele geeigneter Triole sind Trimethylolethan, Trimethylolpropan oder Glycerin, insbesondere Trimethylolpropan.

10 Die vorstehend genannten Triole können auch als Triole (B1.2) für die Herstellung der Polyurethanpräpolymere (B1) eingesetzt werden (vgl. die Patentschrift EP-A-0 339 433).

Gegebenenfalls können untergeordnete Mengen von Monoolen mit verwendet  
15 werden. Beispiele geeigneter Monoole sind Alkohole oder Phenole wie Ethanol, Propanol, n-Butanol, sec.-Butanol, tert.-Butanol, Amylalkohole, Hexanole, Fettalkohole, Phenol oder Allylalkohol, durch den ein Teil der olefinisch ungesättigten Gruppen in das Polyurethanpräpolymer (B1) eingeführt werden kann.

20

Die Herstellung der Polyesterpolyole (B1.2) kann in Gegenwart geringer Mengen eines geeigneten Lösemittels als Schleppmittel durchgeführt werden. Als Schleppmittel werden z. B. aromatische Kohlenwasserstoffe, wie insbesondere Xylol und (cyclo)aliphatische Kohlenwasserstoffe, z. B. Cyclohexan oder  
25 Methylcyclohexan, eingesetzt.

Weitere Beispiele geeigneter Polyole (B1.2) sind Polyesterdiole, die durch Umsetzung eines Lactons mit einem Diol erhalten werden. Sie zeichnen sich durch die Gegenwart von entständigen Hydroxylgruppen und wiederkehrenden  
30 Polyesteranteilen der Formel  $-(\text{CO}-(\text{CHR})_m-\text{CH}_2\text{O})-$  aus. Hierbei ist der Index  $m$  bevorzugt 4 bis 6 und der Substituent  $R$  = Wasserstoff, ein Alkyl-, Cycloalkyl-

oder Alkoxy-Rest. Kein Substituent enthält mehr als 12 Kohlenstoffatome. Die gesamte Anzahl der Kohlenstoffatome im Substituenten übersteigt 12 pro Lactonring nicht. Beispiele hierfür sind Hydroxycapronsäure, Hydroxybuttersäure, Hydroxydecansäure und/oder Hydroxystearinsäure.

5

Für die Herstellung der Polyesterdiole (B1.2) wird das unsubstituierte ###-Caprolacton, bei dem m den Wert 4 hat und alle R-Substituenten Wasserstoff sind, bevorzugt. Die Umsetzung mit Lacton wird durch niedermolekulare Polyole wie Ethylenglykol, 1,3-Propandiol, 1,4-Butandiol oder Dimethylolcyclohexan  
10 gestartet. Es können jedoch auch andere Reaktionskomponenten, wie Ethylendiamin, Alkyldialkanolamine oder auch Harnstoff mit Caprolacton umgesetzt werden. Als höhermolekulare Diole eignen sich auch Polylactamdiole, die durch Reaktion von beispielsweise ###-Caprolactam mit niedermolekularen Diolen hergestellt werden.

15

Weitere Beispiele geeigneter Polyole (B1.2) sind Polyetherpolyole, insbesondere mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 400 bis 5000, insbesondere von 400 bis 3000. Gut geeignete Polyetherdiole (B1.2) sind z.B. Polyetherdiole der allgemeinen Formel  $H-(O-(CHR^1)_o)_pOH$ , wobei der Substituent  $R^1 =$   
20 Wasserstoff oder ein niedriger, gegebenenfalls substituierter Alkylrest ist, der Index  $o = 2$  bis 6, bevorzugt 3 bis 4, und der Index  $p = 2$  bis 100, bevorzugt 5 bis 50, ist. Als besonders gut geeignete Beispiele werden lineare oder verzweigte Polyetherdiole (B1.2) wie Poly(oxyethylen)glykole, Poly(oxypropylen)glykole und Poly(oxybutylen)glykole genannt.

25

Durch die Polyetherdiole (B1.2) können die nichtionischen hydrophilen funktionellen Gruppen (b3) oder ein Teil hiervon in die Hauptkette(n) der Polyurethanpräpolymeren (B1) eingeführt werden.

30

Für die Herstellung der erfindungsgemäß zu verwendenden Polyurethanpräpolymeren (B1) können noch weitere Ausgangsverbindungen

verwendet werden, um das Eigenschaftsprofil der erfindungsgemäßen Polyurethane (B) und der erfindungsgemäßen Pfropfmischpolymerisate in vorteilhafter Weise zu variieren.

- 5 Sollen die erfindungsgemäßen Polyurethane (B) und die erfindungsgemäßen Pfropfmischpolymerisate selbstvernetzende Eigenschaften aufweisen, kann mindestens eine Verbindung (B1.4) mit mindestens einer blockierten Isocyanatgruppe und mindestens zwei isocyanatreaktiven funktionellen Gruppen verwendet werden. Beispiele geeigneter isocyanatreaktiver Gruppen sind -SH, -
- 10  $\text{NH}_2$ ,  $>\text{NH}$ , -OH, -O-(CO)-NH-(CO)- $\text{NH}_2$  oder -O-(CO)- $\text{NH}_2$ , von denen die primären und sekundären Aminogruppen und die Hydroxylgruppe von Vorteil und die Hydroxylgruppen von besonderem Vorteil sind. Beispiele geeigneter Blockierungsmittel (B1.7) sind die aus der US-Patentschrift US-A-4,444,954 bekannten Blockierungsmittel, von denen die Oxime und Ketoxime xiii),
- 15 insbesondere die Ketoxime xiii), speziell Methylethylketoxim, besondere Vorteile bieten und deshalb besonders bevorzugt verwendet werden. Die blockierten Isocyanatgruppen können aber auch aus der Umsetzung der freien Isocyanatgruppen des Polyurethanpräpolymeren (B1) mit den Blockierungsmitteln (B 1.7) resultieren.

20

- Zur Einführung zusätzlicher olefinisch ungesättigter Gruppen, insbesondere der vorstehend beschriebenen, kann mindestens eine Verbindung (B1.5) mit mindestens einer olefinisch ungesättigten Gruppe und mindestens zwei isocyanatreaktiven funktionellen Gruppen verwendet werden. Beispiele geeigneter
- 25 isocyanatreaktiver funktioneller Gruppen sind die vorstehend beschriebenen. Beispiele geeigneter olefinisch ungesättigter Gruppen sind ebenfalls die vorstehend beschriebenen. Beispiele geeigneter Verbindungen (B1.5) sind aus den Patentschriften DE-C-197 22 862, DE-A-196 45 761, EP-A-0 522 419 oder EP-A-0 522 420 bekannt. Alternativ können die zusätzliche olefinisch ungesättigten
- 30 Gruppen auch über die vorstehend beschriebenen Verbindungen mit mindestens

einer olefinisch ungesättigten Gruppe und einer isocyanatreaktiven funktionellen Gruppe eingeführt werden.

Für die Herstellung der hydrophilen Polyurethane (B) werden in die  
5 Polyurethanpräpolymere (B1) des weiteren Verbindungen (B1.6) mit mindestens einer hydrophilen funktionellen Gruppe und mindestens zwei isocyanatreaktiven funktionellen Gruppen eingebaut.

Die resultierenden hydrophilen Polyurethanpräpolymere (B1) enthalten entweder  
10

(b1) hydrophile funktionelle Gruppen, die durch Neutralisationsmittel und/oder Quaternisierungsmittel in Kationen überführt werden können, und/oder kationische Gruppen, insbesondere Ammoniumgruppen,

15 oder

(b2) funktionelle Gruppen, die durch Neutralisationsmittel in Anionen überführt werden können, und/oder anionische Gruppen, insbesondere Carbonsäure- und/oder Carboxylatgruppen,

20

und/oder

(b3) nichtionische hydrophile Gruppen, insbesondere Poly(alkylenether)-Gruppen.

25

Beispiele geeigneter erfindungsgemäß zu verwendender funktioneller Gruppen (b1), die durch Neutralisationsmittel und/oder Quaternisierungsmittel in Kationen überführt werden können, sind primäre, sekundäre oder tertiäre Aminogruppen, sekundäre Sulfidgruppen oder tertiäre Phoshynggruppen, insbesondere tertiäre

30 Aminogruppen oder sekundäre Sulfidgruppen.



Beispiele geeigneter erfindungsgemäß zu verwendender kationischer Gruppen (b1) sind primäre, sekundäre, tertiäre oder quaternäre Ammoniumgruppen, tertiäre Sulfoniumgruppen oder quaternäre Phosphoniumgruppen, vorzugsweise quaternäre Ammoniumgruppen oder tertiäre Sulfoniumgruppen, insbesondere  
5 aber tertiäre Sulfoniumgruppen.

Beispiele geeigneter erfindungsgemäß zu verwendender funktioneller Gruppen (b2), die durch Neutralisationsmittel in Anionen überführt werden können, sind Carbonsäure-, Sulfonsäure- oder Phosphonsäuregruppen, insbesondere  
10 Carbonsäuregruppen.

Beispiele geeigneter erfindungsgemäß zu verwendender anionischer Gruppen (b2) sind Carboxylat-, Sulfonat- oder Phosphonatgruppen, insbesondere Carboxylatgruppen.

15

Beispiele geeigneter Neutralisationsmittel für in Kationen umwandelbare funktionelle Gruppen (b1) sind anorganische und organische Säuren wie Schwefelsäure, Salzsäure, Phosphorsäure, Ameisensäure, Essigsäure, Milchsäure, Dimethylolpropionsäure oder Zitronensäure.

20

Beispiele für geeignete Neutralisationsmittel für in Anionen umwandelbare funktionelle Gruppen (b2) sind Ammoniak oder Amine, wie z.B. Trimethylamin, Triethylamin, Tributylamin, Dimethylanilin, Diethylanilin, Triphenylamin, Dimethylethanolamin, Diethylethanolamin, Methyldiethanolamin, 2-  
25 Aminomethylpropanol, Dimethylisopropylamin, Dimethylisopropanolamin oder Triethanolamin. Die Neutralisation kann in organischer Phase oder in wäßriger Phase erfolgen. Bevorzugt wird als Neutralisationsmittel Dimethylethanolamin und/oder Triethylamin eingesetzt.

30 Die Einführung von hydrophilen funktionellen (potentiell) kationischen Gruppen (b1) in die Polyurethanpräpolymere (B1) erfolgt über den Einbau von

Verbindungen, die mindestens eine, insbesondere zwei, gegenüber Isocyanatgruppen reaktive und mindestens eine zur Kationenbildung befähigte Gruppe im Molekül enthalten; die einzusetzende Menge kann aus der angestrebten Aminzahl berechnet werden.

5

Geeignete gegenüber Isocyanatgruppen reaktive Gruppen sind die vorstehend beschriebenen, insbesondere Hydroxylgruppen sowie primäre und/oder sekundäre Aminogruppen, von denen die Hydroxylgruppen bevorzugt verwendet werden.

- 10 Beispiele geeigneter Verbindungen dieser Art sind 2,2-Dimethylolethyl- oder -propylamin, die mit einem Keton blockiert sind, wobei die resultierende Ketoximgruppe vor der Bildung der kationischen Gruppe (b1) wieder hydrolysiert wird, oder N,N-Dimethyl-, N,N-Diethyl- oder N-Methyl-N-ethyl-2,2-dimethylolethyl- oder -propylamin.

15

Die Einführung von hydrophilen funktionellen (potentiell) anionischen Gruppen (b2) in die Polyurethanpräpolymere (B1) erfolgt über den Einbau von Verbindungen, die mindestens eine gegenüber Isocyanatgruppen reaktive und mindestens eine zur Anionenbildung befähigte Gruppe im Molekül enthalten; die

- 20 einzusetzende Menge kann aus der angestrebten Säurezahl berechnet werden.

Beispiele geeigneter Verbindungen dieser Art sind solche, die zwei gegenüber Isocyanatgruppen reaktive Gruppen im Molekül enthalten. Geeignete gegenüber Isocyanatgruppen reaktive Gruppen sind insbesondere Hydroxylgruppen, sowie

25 primäre und/oder sekundäre Aminogruppen. Demnach können beispielsweise Alkansäuren mit zwei Substituenten am ###-ständigem Kohlenstoffatom eingesetzt werden. Der Substituent kann eine Hydroxylgruppe, eine Alkylgruppe oder bevorzugt eine Alkylolgruppe sein. Diese Alkansäuren haben mindestens eine, im allgemeinen 1 bis 3 Carboxylgruppen im Molekül. Sie haben 2 bis etwa

30 25, vorzugsweise 3 bis 10 Kohlenstoffatome. Beispiele geeigneter Alkansäuren sind Dihydroxypropionsäure, Dihydroxybernsteinsäure und

Dihydroxybenzoesäure. Eine besonders bevorzugte Gruppe von Alkansäuren sind die ###,###-Dimethylolalkansäuren der allgemeinen Formel  $R^2-C(CH_2OH)_2COOH$ , wobei  $R^2$  für ein Wasserstoffatom oder eine Alkylgruppe mit bis zu etwa 20 Kohlenstoffatomen steht. Beispiele besonders gut geeigneter Alkansäuren sind 2,2-Dimethylolessigsäure, 2,2-Dimethylolpropionsäure, 2,2-Dimethylolbuttersäure und 2,2-Dimethylolpentansäure. Die bevorzugte Dihydroxyalkansäure ist 2,2-Dimethylolpropionsäure. Aminogruppenhaltige Verbindungen sind beispielsweise ###,###-Diaminoveriersäure, 3,4-Diaminobenzoessäure, 2,4-Diaminotoluolsulfonsäure und 2,4-Diaminodiphenylethersulfonsäure.

Hydrophile funktionelle nichtionische Poly(oxyalkylen)gruppen (b3) können als laterale oder endständige Gruppen in die Polyurethanmoleküle eingeführt werden. Hierfür können neben den vorstehend beschriebenen Polyetherdiolen beispielsweise Alkoxypoly(oxyalkylen)alkohole mit der allgemeinen Formel  $R^3O-(CH_2-CHR^4-O)_rH$  in der  $R^3$  für einen Alkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen,  $R^4$  für ein Wasserstoffatom oder einen Alkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen und der Index  $r$  für eine Zahl zwischen 20 und 75 steht, eingesetzt werden. (vgl. die Patentschriften EP-A-0 354 261 oder EP-A-0 424 705).

Die Auswahl der hydrophilen funktionellen Gruppen (b1) oder (b2) ist so zu treffen, daß keine störenden Reaktionen, wie etwa Salzbildung oder Vernetzung mit den funktionellen Gruppen, die gegebenenfalls in den übrigen Bestandteilen der erfindungsgemäßen Polyurethane (B), der Pfropfmischpolymerisate, der Beschichtungstoff, der Dichtungsmassen oder der Klebstoffe vorliegen, möglich sind. Der Fachmann kann daher die Auswahl in einfacher Weise anhand seines Fachwissens treffen.

Von diesen hydrophilen funktionellen (potentiell) ionischen Gruppen (b1) und (b2) und den hydrophilen funktionellen nichtionischen Gruppen (b3) sind die

(potentiell) anionischen Gruppen (b2) vorteilhaft und werden deshalb besonders bevorzugt verwendet.

Die Herstellung der vorstehend beschriebenen Polyurethanpräpolymere (B1) aus  
5 den vorstehend beschriebenen Ausgangsverbindungen (B1.1) bis (B1.7) weist  
gleichfalls keine methodischen Besonderheiten auf, sondern erfolgt in Masse oder  
in einem inerten organischen Medium, vorzugsweise in einem inerten organischen  
Medium, wobei polare organische Lösemittel, insbesondere wassermischbare  
Lösemittel wie Ketone, Ester, Ether, cyclische Amide oder Sulfoxide, bevorzugt  
10 angewandt werden. Hierbei kann die Umsetzung in mehreren Stufen oder in einer  
Stufe erfolgen. Wesentlich ist, daß die Umsetzung so lange erfolgt, bis der Gehalt  
an freien Isocyanatgruppen konstant ist.

Das erfindungsgemäß zu verwendende Polyurethanpräpolymer (B1) wird in  
15 einem weiteren Verfahrensschritt mit mindestens einer Verbindung (B1.3) mit  
mindestens zwei, vorzugsweise mindestens drei und insbesondere drei  
isocyanatreaktiven funktionellen Gruppen umgesetzt. Beispiele geeigneter  
isocyanatreaktiver funktioneller Gruppen sind die vorstehend beschriebenen, von  
denen die Hydroxylgruppen und die Aminogruppen, insbesondere aber die  
20 Hydroxylgruppen, von besonderem Vorteil sind und erfindungsgemäß bevorzugt  
verwendet werden.

Demnach handelt es sich bei den bevorzugten Verbindungen (B1.3) um  
Polyamine, Polyole und Aminoalkohole.

25

Beispiele geeigneter Polyole (B1.3) sind die vorstehend beschriebenen  
niedermolekularen Polyole (B1.2), Tetrole wie Pentaerythrit oder  
Homopentaerythrit oder Zuckeralkohole wie Threit oder Erythrit oder Pentite wie  
Arabit, Adonit oder Xylit oder Hexite wie Sorbit, Mannit oder Dulcit.

30

Beispiele geeigneter Polyamine (B1.3) weisen mindestens zwei primäre und/oder sekundäre Aminogruppen auf. Polyamine (B1.3) sind im wesentlichen Alkylenpolyamine mit 1 bis 40 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise etwa 2 bis 15 Kohlenstoffatomen. Sie können Substituenten tragen, die keine mit Isocyanat-  
5 Gruppen reaktionsfähige Wasserstoffatome haben. Beispiele sind Polyamine (B1.3) mit linearer oder verzweigter aliphatischer, cycloaliphatischer oder aromatischer Struktur und wenigstens zwei primären Aminogruppen.

Als Diamine (B1.3) sind zu nennen Hydrazin, Ethylendiamin, Propylendiamin,  
10 1,4-Butylendiamin, Piperazin, 1,4-Cyclohexyldimethylamin, Hexamethylendiamin-1,6, Trimethylhexamethylendiamin, Methandiamin, Isophorondiamin oder 4,4'-Diaminodicyclohexylmethan. Bevorzugte Diamine (B1.8) sind Hydrazin, Alkyl- oder Cycloalkyldiamine wie Propylendiamin und 1-Amino-3-aminomethyl-3,5,5-trimethylcyclohexan.

15

Es können auch Polyamine (B1.3) eingesetzt werden, die mehr als zwei Aminogruppen im Molekül enthalten. In diesen Fällen ist jedoch - z.B. durch Mitverwendung von Monoaminen - darauf zu achten, daß keine vernetzten Polyurethanharze erhalten werden. Solche brauchbaren Polyamine (B1.3) sind  
20 Diethylentriamin, Triethylentetramin, Dipropylendiamin und Dibutylentriamin. Als Beispiel für ein Monoamin ist Ethylhexylamin zu nennen (vgl. die Patentschrift EP-A- 0 089 497).

Beispiele geeigneter Aminoalkohole (B1.3) sind Ethanolamin, Diethanolamin  
25 oder Triethanolamin.

Von diesen Verbindungen (B1.3) bietet Trimethylolpropan die meisten Vorteile und wird deshalb erfindungsgemäß ganz besonders bevorzugt verwendet.

30 Auch die Umsetzung der Polyurethanpräpolymeren (B1) mit den Verbindungen (B1.3) weist keine methodischen Besonderheiten auf, sondern erfolgt in Masse

oder in einem inerten organischen Medium, vorzugsweise in einem inerten organischen Medium, wobei die vorstehend beschriebenen polaren organischen Lösemittel bevorzugt angewandt werden. Wesentlich ist, daß die Umsetzung so lange erfolgt, bis keine freien Isocyanatgruppen mehr nachweisbar sind.

5

Erfindungsgemäß wird das resultierende Polyurethane mit mindestens einem Anhydrid einer alpha,beta-ungesättigten Carbonsäure umgesetzt, wodurch das erfindungsgemäße Polyurethan (B) resultiert.

- 10 Beispiele geeigneter Anhydride sind Acrylsäure-, Methacrylsäure-, Ethacrylsäure- oder Zimtsäureanhydrid, von denen das Methacrylsäureanhydrid besonders vorteilhaft ist und deshalb erfindungsgemäß besonders bevorzugt verwendet wird.

- Erfindungsgemäß variiert die Menge des erfindungsgemäß zu verwendenden  
15 Anhydrids sehr breit. Nach oben ist sie durch die Anzahl der anhydridreaktiven funktionellen Gruppen in den Polyurethanen begrenzt. Die untere Grenze richtet sich vor allem nach der Anzahl der olefinisch ungesättigten Gruppen pro Molekül, die für eine gute Pfropfung der Monomeren (a) notwendig sind. Der Fachmann kann daher die Menge des erfindungsgemäß zu verwendenden Anhydrids  
20 aufgrund seines Fachwissens gegebenenfalls unter Zuhilfenahme einfacher orientierender Versuche ermitteln. Erfindungsgemäß ist es von Vorteil, das Anhydrid in einer Menge von 0,01 bis 0,2 Mol pro Kilogramm Polyurethan zu verwenden.

- 25 Der Gehalt der erfindungsgemäßen Polyurethane (B) an olefinisch ungesättigten Gruppen, die über die erfindungsgemäß zu verwendenden Anhydride eingeführt werden, kann daher sehr breit variieren. Vorzugsweise liegt er bei 0,01 bis 3, bevorzugt 0,1 bis 2,5, besonders bevorzugt 0,2 bis 2,0, ganz besonders bevorzugt 0,25 bis 1,5 und insbesondere 0,3 bis 1,0 Gew.-%, jeweils bezogen auf das  
30 erfindungsgemäße Polyurethan (B).

Die Umsetzung der Polyurethane mit den Anhydriden weist keine methodischen Besonderheiten auf. Vorzugsweise erfolgt sie unmittelbar nach der Herstellung des Polyurethans in der betreffenden Reaktionsmischung.

- 5 Die erfindungsgemäßen Polyurethane (B) können bereits als solche für die Herstellung von Beschichtungsstoffen, insbesondere Lacken, Klebstoffen und Dichtungsmassen verwendet werden. Diese können aufgrund ihres Gehalts an olefinisch ungesättigten Gruppen auch mit aktinischer Strahlung oder thermisch und mit aktinischer Strahlung (Dual Cure) härtbar sein. Als aktinische Strahlung  
10 kommt elektromagnetische Strahlung wie nahes Infrarotlicht (NIR), sichtbares Licht, UV-Strahlung oder Röntgenstrahlung und/oder Korpuskularstrahlung wie Elektronenstrahlung in Betracht.

- Ihr wesentlicher Verwendungszweck ist indes die Herstellung der  
15 erfindungsgemäßen Pfropfmischpolymerisate.

- Zu diesen Zweck werden die erfindungsgemäßen Polyurethane (B) in organischer Lösung oder in einer Dispersion mit mindestens einem Monomeren (a) gepfropft. Erfindungsgemäß ist es von Vorteil die erfindungsgemäßen Polyurethane (B) in  
20 Dispersion in einem wäßrigen Medium umzusetzen.

- Das wäßrige Medium enthält im wesentlichen Wasser. Hierbei kann das wäßrige Medium in untergeordneten Mengen, organische Lösemittel, Neutralisationsmittel, Vernetzungsmittel und/oder lackübliche Additive und/oder  
25 sonstige gelöste feste, flüssige oder gasförmige organische und/oder anorganische, nieder- und/oder hochmolekulare Stoffe enthalten. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist unter dem Begriff „untergeordnete Menge“ eine Menge zu verstehen, welche den wäßrigen Charakter des wäßrigen Mediums nicht aufhebt. Bei dem wäßrigen Medium kann es sich aber auch um reines Wasser  
30 handeln.

Zum Zweck der Dispergierung werden die hydrophilen erfindungsgemäßen Polyurethane (B), die die vorstehend beschriebenen (potentiell) ionischen hydrophilen funktionellen Gruppen (b1) oder (b2) enthalten, mit mindestens einem der vorstehend beschriebenen Neutralisationsmittel neutralisiert und  
5 hiernach dispergiert. Bei den hydrophilen erfindungsgemäßen Polyurethanen (B), die nur die nichtionischen hydrophilen funktionellen Gruppen (b3) enthalten, erübrigt sich die Anwendung von Neutralisationsmitteln.

Auch die hydrophoben erfindungsgemäßen Polyurethane (B) können in einem  
10 wäßrigen Medium dispergiert werden. Vorteilhafterweise wird dies in einem starken Scherfeld durchgeführt. Methodisch gesehen weist dieses Verfahren keine Besonderheiten auf, sondern kann beispielsweise nach den in der europäischen Patentanmeldung EP-A-0 401 565 beschriebenen Dispergierv Verfahren erfolgen.

15 Die hierbei resultierenden erfindungsgemäßen primären Polyurethandispersionen (B) sind ebenfalls für die Herstellung wäßriger Beschichtungsstoffe, Klebstoffe und Dichtungsmassen geeignet.

Beispiele für Monomere (a), die für die Herstellung der erfindungsgemäßen  
20 Pfpfismischpolymerisate geeignet sind, sind:

**Monomere (a1):**

Hydroxyalkylester der Acrylsäure, Methacrylsäure einer anderen alpha,beta-ethylenisch ungesättigten Carbonsäure, welche sich von einem Alkylenglykol  
25 ableiten, der mit der Säure verestert ist, oder durch Umsetzung der Säure mit einem Alkylenoxid erhältlich sind, insbesondere Hydroxyalkylester der Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure oder Ethacrylsäure, in denen die Hydroxyalkylgruppe bis zu 20 Kohlenstoffatome enthält, wie 2-Hydroxyethyl-, 2-Hydroxypropyl-, 3-Hydroxypropyl-, 3-Hydroxybutyl-, 4-Hydroxybutylacrylat, -  
30 methacrylat, -ethacrylat oder -crotonat; 1,4-Bis(hydroxymethyl)cyclohexan-, Octahydro-4,7-methano-1H-inden-dimethanol- oder



Methylpropandiolmonoacrylat, -monomethacrylat, -monoethacrylat oder -monocrotonat; oder Umsetzungsprodukte aus cyclischen Estern, wie z.B. epsilon-Caprolacton und diesen Hydroxyalkylestern; oder olefinisch ungesättigte Alkohole wie Allylalkohol oder Polyole wie Trimethylolpropanmono- oder diallylether oder Pentaerythritmono-, -di- oder -triallether. Diese höherfunktionellen Monomeren (a1) werden im allgemeinen nur in untergeordneten Mengen verwendet. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung sind hierbei unter untergeordneten Mengen an höherfunktionellen Monomeren solche Mengen zu verstehen, welche nicht zur Vernetzung oder Gelierung der Polyacrylatharze führen. So kann der Anteil an Trimethylolpropandiallylether 2 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der zur Herstellung des Polyacrylatharzes eingesetzten Monomeren (a1) bis (a6) betragen.

#### Monomere (a2):

(Meth)Acrylsäure-, Crotonsäure- oder Ethacrylsäurealkyl- oder -cycloalkylester mit bis zu 20 Kohlenstoffatomen im Alkylrest, insbesondere Methyl-, Ethyl-, Propyl-, n-Butyl-, sec.-Butyl-, tert.-Butyl-, Hexyl-, Ethylhexyl-, Stearyl- und Laurylacrylat, -methacrylat, -crotonat oder -ethacrylat; cycloaliphatische (Meth)acrylsäure-, Crotonsäure- oder Ethacrylsäureester, insbesondere Cyclohexyl-, Isobornyl-, Dicyclopentadienyl-, Octahydro-4,7-methano-1H-inden-methanol- oder tert.-Butylcyclohexyl(meth)acrylat, -crotonat oder -ethacrylat; (Meth)Acrylsäure-, Crotonsäure- oder Ethacrylsäureoxaalkylester oder -oxacycloalkylester wie Ethyltriglykol(meth)acrylat und Methoxyoligoglykol(meth)acrylat mit einem Molekulargewicht  $M_n$  von vorzugsweise 550; oder andere ethoxylierte und/oder propoxylierte hydroxylgruppenfreie (Meth)acrylsäure-, Crotonsäure- oder Ethacrylsäurederivate. Diese können in untergeordneten Mengen höherfunktionelle (Meth)Acrylsäure-, Crotonsäure- oder Ethacrylsäurealkyl- oder -cycloalkylester wie Ethylenglykol-, Propylenglykol-, Diethylenglykol-, Dipropylenglykol-, Butylenglykol-, Pentan-1,5-diol-, Hexan-1,6-diol-, Octahydro-4,7-methano-1H-inden-dimethanol- oder Cyclohexan-1,2-, -1,3- oder -

1,4-diol-di(meth)acrylat; Trimethylolpropan-di- oder -tri(meth)acrylat; oder Pentaerythrit-di-, -tri- oder -tetra(meth)acrylat sowie die analogen Ethacrylate oder Crotonate; enthalten. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung sind hierbei unter untergeordneten Mengen an höherfunktionellen Monomeren (a2) solche  
5 Mengen zu verstehen, welche nicht zur Vernetzung oder Gelierung der Polyacrylatharze führen.

#### Monomere (a3):

Mindestens eine Säuregruppe, vorzugsweise eine Carboxylgruppe, pro Molekül tragende ethylenisch ungesättigte Monomer oder ein Gemisch aus solchen  
10 Monomeren. Als Komponente (a3) werden besonders bevorzugt Acrylsäure und/oder Methacrylsäure eingesetzt. Es können aber auch andere ethylenisch ungesättigte Carbonsäuren mit bis zu 6 C-Atomen im Molekül verwendet werden. Beispiele für solche Säuren sind Ethacrylsäure, Crotonsäure, Maleinsäure,  
15 Fumarsäure und Itaconsäure. Weiterhin können ethylenisch ungesättigte Sulfon- oder Phosphonsäuren, bzw. deren Teilester, als Komponente (a3) verwendet werden. Als Monomere (a3) kommen desweiteren Maleinsäuremono(meth)acryloyloxyethylester, Bernsteinsäuremono(meth)acryloyloxyethylester und Phthalsäuremono(meth)acryloyloxyethylester in Betracht.

20.

#### Monomere (a4):

Vinylester von in alpha-Stellung verzweigten Monocarbonsäuren mit 5 bis 18 C-Atomen im Molekül. Die verzweigten Monocarbonsäuren können erhalten werden durch Umsetzung von Ameisensäure oder Kohlenmonoxid und Wasser  
25 mit Olefinen in Anwesenheit eines flüssigen, stark sauren Katalysators; die Olefine können Crack-Produkte von paraffinischen Kohlenwasserstoffen, wie Mineralölfractionen, sein und können sowohl verzweigte wie geradkettige acyclische und/oder cycloaliphatische Olefine enthalten. Bei der Umsetzung solcher Olefine mit Ameisensäure bzw. mit Kohlenmonoxid und Wasser entsteht  
30 ein Gemisch aus Carbonsäuren, bei denen die Carboxylgruppen vorwiegend an einem quaternären Kohlenstoffatom sitzen. Andere olefinische Ausgangsstoffe

sind z.B. Propylentriemer, Propylentetramer und Diisobutylen. Die Vinylester können aber auch auf an sich bekannte Weise aus den Säuren hergestellt werden, z.B. indem man die Säure mit Acetylen reagieren läßt. Besonders bevorzugt werden - wegen der guten Verfügbarkeit - Vinylester von gesättigten  
5 aliphatischen Monocarbonsäuren mit 9 bis 11 C-Atomen, die am alpha-C-Atom verzweigt sind, eingesetzt.

#### Monomere (a5):

Umsetzungsprodukt aus Acrylsäure und/oder Methacrylsäure mit dem Glycidyl-  
10 ester einer in alpha-Stellung verzweigten Monocarbonsäure mit 5 bis 18 C-Atomen je Molekül. Die Umsetzung der Acryl- oder Methacrylsäure mit dem Glycidylester einer Carbonsäure mit einem tertiären alpha-Kohlenstoffatom kann vorher, während oder nach der Polymerisationsreaktion erfolgen. Bevorzugt wird als Komponente (a5) das Umsetzungsprodukt von Acryl- und/oder  
15 Methacrylsäure mit dem Glycidylester der Versatic®-Säure eingesetzt. Dieser Glycidylester ist unter dem Namen Cardura® E10 im Handel erhältlich. Ergänzend wird auf Römpf Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1998, Seiten 605 und 606, verwiesen.

#### 20 Monomere (a6):

Im wesentlichen säuregruppenfreie ethylenisch ungesättigte Monomere wie

- Olefine wie Ethylen, Propylen, But-1-en, Pent-1-en, Hex-1-en, Cyclohexen, Cyclopenten, Norbonen, Butadien, Isopren, Cyclopentadien  
25 und/oder Dicyclopentadien;
- (Meth)Acrylsäureamide wie (Meth)Acrylsäureamid, N-Methyl-, N,N-Dimethyl-, N-Ethyl-, N,N-Diethyl-, N-Propyl-, N,N-Dipropyl-, N-Butyl-, N,N-Dibutyl-, N-Cyclohexyl- und/oder N,N-Cyclohexyl-methyl-  
30 (meth)acrylsäureamid;

- Epoxidgruppen enthaltende Monomere wie der Glycidylester der Acrylsäure, Methacrylsäure, Ethacrylsäure, Crotonsäure, Maleinsäure, Fumarsäure und/oder Itaconsäure;
- 5 - vinylaromatische Kohlenwasserstoffe, wie Styrol, alpha-Alkylstyrole, insbesondere alpha-Methylstyrol, Arylstyrole, insbesondere Diphenylethylen, und/oder Vinyltoluol;
- Nitrile wie Acrylnitril und/oder Methacrylnitril;
- 10 - Vinylverbindungen wie Vinylchlorid, Vinylfluorid, Vinylidendichlorid, Vinylidendifluorid; N-Vinylpyrrolidon; Vinylether wie Ethylvinylether, n-Propylvinylether, Isopropylvinylether, n-Butylvinylether, Isobutylvinylether und/oder Vinylcyclohexylether; Vinylester wie
- 15 Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinylbutyrat, Vinylpivalat, Vinylester der Versatic®-Säuren, die unter dem Markennamen VeoVa® von der Firma Deutsche Shell Chemie vertrieben werden (ergänzend wird auf Römpp Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1998, Seite 598 sowie Seiten 605 und 606, verwiesen) und/oder der
- 20 Vinylester der 2-Methyl-2-ethylheptansäure; und/oder
- Polysiloxanmakromonomere, die ein zahlenmittleres Molekulargewicht  $M_n$  von 1.000 bis 40.000, bevorzugt von 2.000 bis 20.000, besonders bevorzugt 2.500 bis 10.000 und insbesondere 3.000 bis 7.000 und im
- 25 Mittel 0,5 bis 2,5, bevorzugt 0,5 bis 1,5, ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen pro Molekül aufweisen, wie sie in der DE-A-38 07 571 auf den Seiten 5 bis 7, der DE-A 37 06 095 in den Spalten 3 bis 7, der EP-B-0 358 153 auf den Seiten 3 bis 6, in der US-A 4,754,014 in den Spalten 5 bis 9, in der DE-A 44 21 823 oder in der internationalen
- 30 Patentanmeldung WO 92/22615 auf Seite 12, Zeile 18, bis Seite 18, Zeile 10, beschrieben sind, oder Acryloxysilan-enthaltende Vinylmonomere,

herstellbar durch Umsetzung hydroxyfunktioneller Silane mit Epichlorhydrin und anschließender Umsetzung des Reaktionsproduktes mit Methacrylsäure und/oder Hydroxyalkylestern der (Meth)acrylsäure.

- 5 Aus diesen vorstehend beispielhaft beschriebenen geeigneten Monomeren (a) kann der Fachmann die für den jeweiligen Verwendungszweck besonders gut geeigneten Monomeren (a) anhand ihrer bekannten physikalisch chemischen Eigenschaften und Reaktivitäten leicht auswählen. Gegebenenfalls kann er zu diesem Zwecke einige wenige orientierende Vorversuche durchführen.
- 10 Insbesondere wird er hierbei darauf achten, daß die Monomeren (a) keine funktionellen Gruppen, insbesondere (potentiell) ionische funktionelle Gruppen, enthalten, die mit den (potentiell) ionischen funktionellen Gruppen in den hydrophilen erfindungsgemäßen Polyurethanen (B) unerwünschte Wechselwirkungen eingehen.

15

Erfindungsgemäß resultieren besondere Vorteile, wenn die Monomeren (a) so ausgewählt werden, daß das Eigenschaftsprofil der aufgepfropften (Co)Polymerisate im wesentlichen von den vorstehend beschriebenen (Meth)Acrylatmonomeren (a) bestimmt wird, wobei die anderen Monomeren (a)

- 20 dieses Eigenschaftsprofil in vorteilhafter Weise breit variieren.

Erfindungsgemäß resultieren ganz besondere Vorteile, wenn Gemische der Monomeren (a1), (a2) und (a6) sowie gegebenenfalls (a3) verwendet werden.

- 25 Methodisch gesehen weist die Herstellung der erfindungsgemäßen Pfropfmischpolymerisate keine Besonderheiten auf, sondern erfolgt nach den üblichen und bekannten Methoden der radikalischen Emulsionspolymerisation in Gegenwart mindestens eines Polymerisationsinitiators, so wie sie beispielsweise in den Patentschriften DE-C-197 22 862, DE-A-196 45 761, EP-A-0 522 419 oder
- 30 EP-A-0 522 420 beschrieben wird.

Hierbei können die Monomeren (a) auch mit Hilfe eines Teils einer erfindungsgemäßen Polyurethandispersion (B) und Wasser in eine Präemulsion gebracht werden, die dann langsam einer Vorlage zudosiert wird, worin die eigentliche Emulsionspolymerisation abläuft.

5

Beispiele geeigneter Polymerisationsinitiatoren sind freie Radikale bildende Initiatoren wie Dialkylperoxide, wie Di-tert.-Butylperoxid oder Dicumyl-peroxid; Hydroperoxide, wie Cumolhydroperoxid oder tert.- Butylhydroperoxid; Perester, wie tert.-Butylperbenzoat, tert.-Butylperpivalat, tert.-Butylper-3,5,5-trimethyl-  
10 hexanoat oder tert.-Butylper-2-ethylhexanoat; Kalium-, Natrium- oder Ammoniumsperoxodisulfat; Azodinitrile wie Azobisisobutyronitril; C-C-spaltende Initiatoren wie Benzpinakolsilylether; oder eine Kombination eines nicht oxidierenden Initiators mit Wasserstoffperoxid. Bevorzugt werden wasserunlösliche Initiatoren verwendet. Die Initiatoren werden bevorzugt in einer  
15 Menge von 0,1 bis 25 Gew.-%, besonders bevorzugt von 2 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Monomeren (a), eingesetzt.

In den wäßrigen Emulsionen werden dann die Monomeren (a) mit Hilfe der vorstehend genannten radikalbildenden Initiatoren bei Temperaturen von 0 bis  
20 95°C, vorzugsweise 40 bis 95 °C, und bei Verwendung von Redoxsystemen bei Temperaturen von 30 bis 70 °C polymerisiert. Bei Arbeiten unter Überdruck kann die Polymerisation auch bei Temperaturen oberhalb 100 °C durchgeführt werden.

Es ist bevorzugt, daß mit dem Initiatorzulauf einige Zeit, im allgemeinen ca. 1 bis  
25 15 Minuten, vor dem Zulauf der Monomeren begonnen wird. Ferner ist ein Verfahren bevorzugt, bei dem die Initiatorzugabe zum gleichen Zeitpunkt wie die Zugabe der Monomeren begonnen und etwa eine halbe Stunde, nachdem die Zugabe der Monomeren beendet worden ist, beendet wird. Der Initiator wird vorzugsweise in konstanter Menge pro Zeiteinheit zugegeben. Nach Beendigung  
30 der Initiatorzugabe wird das Reaktionsgemisch noch so lange (in der Regel 1,5 Stunden) auf Polymerisationstemperatur gehalten, bis alle eingesetzten Monomere

im wesentlichen vollständig umgesetzt worden sind. „Im wesentlichen vollständig umgesetzt“ soll bedeuten, daß vorzugsweise 100 Gew.-% der eingesetzten Monomere umgesetzt worden sind, daß es aber auch möglich ist, daß ein geringer Restmonomerengehalt von höchstens bis zu etwa 0,5 Gew.-%, bezogen auf das  
5    Gewicht der Reaktionsmischung, unumgesetzt zurückbleiben kann.

Als Reaktoren für die Pffropfmischpolymerisation kommen die üblichen und bekannten Rührkessel, Rührkesselkaskaden, Rohrreaktoren, Schlaufenreaktoren oder Taylorreaktoren, wie sie beispielsweise in den Patentschriften DE-B-1 071  
10    241 oder EP-A-0 498 583 oder in dem Artikel von K. Kataoka in Chemical Engineering Science, Band 50, Heft 9, 1995, Seiten 1409 bis 1416, beschrieben werden, in Betracht.

Erfindungsgemäß ist es von Vorteil, die erfindungsgemäßen Polyurethane (B) und  
15    die Monomeren (a) so auszuwählen, daß das aufgepfropften Copolymerisat (A) und/oder das gepfropfte hydrophile Polyurethan (B), insbesondere aber das gepfropfte hydrophile Polyurethan (B), hydrophile funktionelle Gruppen, insbesondere Carbonsäuregruppen und/oder Carboxylatgruppen, enthalten.

20    In den erfindungsgemäßen Pffropfmischpolymerisaten kann das Mengenverhältnis von Kern zu Schale außerordentlich breit variieren, was ein besonderer Vorteil der erfindungsgemäßen Pffropfmischpolymerisate ist. Vorzugsweise liegt dieses Verhältnis bei 1 : 100 bis 100 : 1, bevorzugt 1 : 50 bis 50 : 1, besonders bevorzugt 30 : 1 bis 1 : 30, ganz besonders bevorzugt 20 : 1 bis 1 : 20 und  
25    insbesondere 10 : 1 bis 1 : 10.

Bei der erfindungsgemäß bevorzugten Verwendung (potentiell) anionischer hydrophiler funktioneller Gruppen (b2), insbesondere von Carbonsäuregruppen, resultieren weitere besondere Vorteile, wenn in den erfindungsgemäßen  
30    Pffropfmischpolymerisaten das Verhältnis von Säurezahl der Schale zu Säurezahl

des Kerns  $> 1$ , vorzugsweise  $> 3$ , bevorzugt  $> 5$ , besonders bevorzugt  $> 7$ , ganz besonders bevorzugt  $> 9$  und insbesondere  $> 10$  ist.

Die erfindungsgemäßen Pffropfmischpolymerisate können aus den  
5 Primärdispersionen, in denen sie anfallen, isoliert und den unterschiedlichsten Verwendungszwecken, insbesondere in lösemittelhaltigen, wasser- und lösemittelfreien pulverförmigen festen oder wasser- und lösemittelfreien flüssigen Beschichtungsstoffen, Klebstoffen und Dichtungsmassen, zugeführt werden.

10 Erfindungsgemäß ist es indes von Vorteil, die Primärdispersionen als solche für die Herstellung von wäßrigen Beschichtungsstoffen, Klebstoffen und Dichtungsmassen oder als wäßrige Beschichtungsstoffe, Klebstoffe und Dichtungsmassen zu verwenden. In der Verwendung als Beschichtungsstoffe zeigen sie hervorragende Filmbildungseigenschaften.

15

Die erfindungsgemäßen wäßrigen Klebstoffe können außer den erfindungsgemäßen Pffropfmischpolymerisaten weitere geeignete übliche und bekannte Bestandteile in wirksamen Mengen enthalten. Beispiele geeigneter Bestandteile sind die nachstehend beschriebenen Vernetzungsmittel und Additive,  
20 soweit sie für die Herstellung von Klebstoffen in Betracht kommen.

Die erfindungsgemäßen wäßrigen Dichtungsmassen können ebenfalls außer den erfindungsgemäßen Pffropfmischpolymerisaten weitere geeignete übliche und bekannte Bestandteile in wirksamen Mengen enthalten. Beispiele geeigneter  
25 Bestandteile sind ebenfalls die nachstehend beschriebenen Vernetzungsmittel und Additive, soweit sie für die Herstellung von Dichtungsmassen in Betracht kommen.

Die Primärdispersionen der erfindungsgemäßen Pffropfmischpolymerisate sind vor  
30 allem für die Herstellung wäßriger Beschichtungsstoffe, insbesondere wäßriger Lacke, geeignet. Beispiele für erfindungsgemäße wäßrige Lacke sind Füller,



Unidecklacke, Wasserbasislacke und Klarlacke. Ganz besondere Vorteile entfalten die erfindungsgemäßen Primärdispersionen, wenn sie zur Herstellung der Wasserbasislacke verwendet werden.

- 5 In den Wasserbasislacken sind die erfindungsgemäßen Pfropfmischpolymerisate vorteilhafterweise in einer Menge von 1,0 bis 50, bevorzugt 2,0 bis 40, besonders bevorzugt 3,0 bis 35, ganz besonders bevorzugt 4,0 bis 30 und insbesondere 5,0 bis 25 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des jeweiligen Wasserbasislacks, enthalten.

10

Der weitere wesentliche Bestandteil des Wasserbasislacks ist mindestens ein farb- und/oder effektgebendes Pigment. Die Pigmente können aus anorganischen oder organischen Verbindungen bestehen. Der erfindungsgemäße Wasserbasislack gewährleistet daher aufgrund dieser Vielzahl geeigneter Pigmente eine universelle

- 15 Einsatzbreite und ermöglicht die Realisierung einer Vielzahl von Farbtönen und optischer Effekte. Beispiele geeigneter Pigmente gehen aus Römpf Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, 1998, Seiten 176, »Effektpigmente«; Seiten 380 und 381 »Metalloxid-Glimmer-Pigmente« bis »Metallpigmente«; Seiten 180 und 181, »Eisenblau-Pigmente« bis  
20 »Eisenoxidschwarz«; Seiten 451 bis 453, »Pigmente« bis »Pigmentsvolumenkonzentration«; Seite 563, »Thioindigo-Pigmente«; und Seite 567, »Titandioxid-Pigmente«; hervor.

Der Wasserbasislack kann mindestens ein Vernetzungsmittel enthalten.

25

Beispiele geeigneter Vernetzungsmittel sind Aminoplastharze, Anhydridgruppen enthaltende Verbindungen oder Harze, Epoxidgruppen enthaltende Verbindungen oder Harze, Tris(alkoxycarbonylamino)triazine, Carbonatgruppen enthaltende Verbindungen oder Harze, blockierte und/oder unblockierte Polyisocyanate, beta-  
30 Hydroxyalkylamide sowie Verbindungen mit im Mittel mindestens zwei zur Umesterung befähigten Gruppen, beispielsweise Umsetzungsprodukte von

Malonsäurediestern und Polyisocyanaten oder von Estern und Teilestern mehrwertiger Alkohole der Malonsäure mit Monoisocyanaten, wie sie der europäischen Patentschrift EP-A-0 596 460 beschrieben werden.

- 5 Derartige Vernetzungsmittel sind dem Fachmann gut bekannt und werden von zahlreichen Firmen als Verkaufsprodukte angeboten.

Zusätzlich zu den vorstehend beschriebenen Bestandteilen kann der erfindungsgemäße Wasserbasislack übliche und bekannte Bindemittel und/oder  
10 Additive in wirksamen Mengen enthalten.

Beispiele üblicher und bekannter Bindemittel sind oligomere und polymere, thermisch härtbare, lineare und/oder verzweigte und/oder blockartig, kammartig und/oder statistisch aufgebaute Poly(meth)acrylate oder Acrylatcopolymerisate,  
15 insbesondere die in der Patentschrift DE-A-197 36 535 beschriebenen, Polyester, insbesondere die in den Patentschriften DE-A-40 09 858 oder DE-A-44 37 535 beschriebenen, Alkyde, acrylierte Polyester, Polylactone, Polycarbonate, Polyether, Epoxidharz-Amin-Addukte, (Meth)Acrylatdiole, partiell verseifte Polyvinylester, Polyurethane und acrylierte Polyurethane, wie die in den  
20 Patentschriften EP-A-0 521 928, EP-A-0 522 420, EP-A-0 522 419, EP-A-0 730 613 oder DE-A-44 37 535 beschriebenen, oder Polyharnstoffe

Beispiele geeigneter Additive sind organische und anorganische Füllstoffe, thermisch härtbare Reaktiverdünner, niedrig siedende und/oder hochsiedende  
25 organische Lösemittel („lange Lösemittel“), UV-Absorber, Lichtschutzmittel, Radikalfänger, thermolabile radikalische Initiatoren, Katalysatoren für die Vernetzung, Entlüftungsmittel, Slipadditive, Polymerisationsinhibitoren, Entschäumer, Emulgatoren, Netzmittel, Haftvermittler, Verlaufmittel, filmbildende Hilfsmittel, rheologiesteuernde  
30 Additive oder Flammenschutzmittel. Weitere Beispiele geeigneter Lackadditive

werden in dem Lehrbuch »Lackadditive« von Johan Bieleman, Wiley-VCH, Weinheim, New York, 1998, beschrieben.

- Die Herstellung des Wasserbasislacks weist keine Besonderheiten auf, sondern
- 5 erfolgt in üblicher und bekannter Weise durch Vermischen der vorstehend beschriebenen Bestandteile in geeigneten Mischaggregaten wie Rührkessel, Dissolver oder Extruder nach den für die Herstellung der jeweiligen Wasserbasislacke geeigneten Verfahren.
- 10 Der Wasserbasislack ist hervorragend für die Herstellung farb- und/oder effektgebender Mehrschichtlackierungen nach dem Naß-in-naß-Verfahren geeignet, bei dem eine Wasserbasislackschicht appliziert, getrocknet und mit einer Klarlackschicht überschichtet wird, wonach Wasserbasislackschicht um Klarlackschicht gemeinsam gehärtet werden. Bekanntermaßen wird dieses
- 15 Verfahren bei der Kraftfahrzeugerstlackierung und -reparaturalackierung mit Vorteil angewandt.

- Darüber hinaus kommen aber die Beschichtungsstoffe wegen ihrer besonders vorteilhaften Eigenschaften auch für die Lackierung von Möbeln und die
- 20 industrielle Lackierung, inklusive Coil Coating, Container Coating und die Imprägnierung oder Beschichtung elektrotechnischer Bauteile, in Betracht. Im Rahmen der industriellen Lackierungen eignen sie sich für die Lackierung praktisch aller Teile für den privaten oder industriellen Gebrauch wie Radiatoren, Haushaltsgeräte, Kleinteile aus Metall wie Schrauben und Muttern, Radkappen,
- 25 Felgen, Emballagen oder elektrotechnische Bauteile wie Motorwicklungen oder Transformatorwicklungen.

### **Beispiele**

30 **Beispiel 1**

### Die Herstellung einer erfindungsgemäßen Polyurethandispersion (B)

In einem Reaktionsgefäß, ausgerüstet mit Rührer, Innenthermometer, Rückflußkühler und elektrischer Heizung, wurden 755,4 Gewichtsteile eines  
5 linearen Polyesterpolyols (hergestellt aus dimerisierter Fettsäure (Pripol®1013), Isophthalsäure und Hexan-1,6-diol) mit einer Hydroxylzahl von 80 und einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 1.400 Dalton, 13,8 Gewichtsteile Neopentylglykol, 67,2 Gewichtsteile Dimethylolpropionsäure und 363,6 Gewichtsteile 4,4'-Dicyclohexylmethandiisocyanat (Desmodur® W der Firma  
10 Bayer AG) in 400 Gewichtsteilen Methylethylketon bei 86 °C so lange miteinander umgesetzt, bis der Gehalt an Isocyanatgruppen konstant war. Anschließend wurden zudem resultierenden Polyurethanpräpolymeren (B1) 0,95 Mol Trimethylolpropan pro Mol an restlichen freien Isocyanatgruppen hinzugegeben. Die resultierende Reaktionsmischung wurde mit Methylethylketon  
15 verdünnt, so daß ein Festkörpergehalt von 67,5 Gew.-% resultierte. Hiernach wurde die Reaktionsmischung so lange bei 82 °C gehalten, bis der Gehalt an freien Isocyanatgruppen unter 0,25 Gew.-% abgesunken war. Das resultierende Polyurethan wies danach eine Platte-Kegel-Viskosität von 7,5 bis 9,0 dPas, gemessen an einer Lösung in N-Methylpyrrolidon im Gewichtsverhältnis 1 : 1 bei  
20 23 °C und einem Schergefälle von 1.000/s, auf.

Die Lösung des Polyurethans in Methylethylketon wurde mit 0,05 Mol Methacrylsäureanhydrid pro Kilogramm Festharz versetzt und während zwei Stunden bei 82 °C gehalten, bis die Säurezahl nicht mehr weiter absank. Hiernach  
25 wurde die Lösung mit, bezogen auf den Festkörpergehalt, 10 Gew.-% Butyldiglykol verdünnt, mit Dimethylethanolamin bei 80 bis 85 °C zu 51 Mol-% neutralisiert und in 2.000 Gewichtsteilen deionisiertem Wasser dispergiert. Anschließend wurde das Methylethylketon im Vakuum abdestilliert. Die resultierende erfindungsgemäße Dispersion (B) wurde mit deionisiertem Wasser  
30 auf einen Festkörpergehalt von 36 Gew.-% eingestellt. Je nach Verdünnung wies sie einen pH-Wert von 7,0 bis 7,5 auf.

## Beispiel 2

### Die Herstellung eines erfindungsgemäßen Pfropfmischpolymerisats

5

In einem geeigneten Reaktionsgefäß, daß mit Rührer, Rückflußkühler, Innentemperatursteuerung und zwei Zulaufgefäßen ausgestattet war, wurden 2.222,2 Gewichtsteile der Polyurethandispersion gemäß Beispiel 1 vorgelegt. In dem ersten Zulaufgefäß wurde ein Gemisch aus 137,2 Gewichtsteilen

10 Methylmethacrylat, 145,7 Gewichtsteilen n-Butylacrylat, 34,3 Gewichtsteilen Hydroxypropylmethacrylat, 22,6 Gewichtsteilen Methacrylsäure und 23,4 Gewichtsteilen Dimethylethanolamin zu 100 %igen Neutralisation der Methacrylsäure vorgelegt. Im zweiten Zulaufgefäßen wurde eine Lösung von 3,4

15 Gewichtsteilen tert.-Butylperoxyethylhexanoat (1% bezogen auf die Summe der Monomeren) in 34 Gewichtsteilen Butyldiglykol vorgelegt. Die Vorlage wurde auf 80 bis 85 °C erhitzt. Bei dieser Temperatur wurden 10% der Monomerenmischung innerhalb von fünf Minuten unter Rühren zudosiert. Nach weiteren zehn Minuten wurden 10% der Initiatorlösung zugesetzt. Hiernach ließ man die resultierende Reaktionsmischung während 30 Minuten reagieren.

20 Anschließend wurden die restliche Monomerenmischung während drei Stunden und die restliche Initiatorlösung während 3,5 Stunden zudosiert. Nach der Beendigung des Initiatorzulaufs ließ man die Reaktionsmischung noch weitere 1,5 Stunden bei 80 bis 85 °C nachpolymerisieren. Anschließend wurden 430

25 Gewichtsteile Butyldiglykol und 552 Gewichtsteile deionisiertes Wasser zugegeben. Die resultierende Dispersion besaß ein Festkörpergehalt von 32 Gew.-% mit einem Colösemittelanteil von 14 Gew.-% (Butyldiglykol). Sie wies kein Koagulat auf: ein 50µm starker Glasaufzug ist sehr sauber, glasklar und trocknet über Nacht zu einem sehr harten, sehr gut haftenden Film. Der pH-Wert der Dispersion lag bei 6,8 mit. Ihre Viskosität, gemessen in einem

30 Rotationsviskosimeter, betrug bei einem Schergefälle von 100/s 130 mPas und bei einem Schergefälle von 1.000/s 77 mPas.

Die Primärdispersion des erfindungsgemäßen Pffropfmischpolymerisats war hervorragend für die Herstellung von Wasserbasislacken und Füllern geeignet.

### 5 Beispiel 3

#### Die Herstellung eines erfindungsgemäßen Pffropfmischpolymerisats

Die Pffropfmischpolymerisation des Beispiels 2 wurde wiederholt, nur daß die  
10 folgenden Monomeren (a) und Lösemittel in den folgenden Mengen verwendet wurden:

##### Zulauf 1:

- 68,7 Gewichtsteile Methylmethacrylat,
- 15 214,2 Gewichtsteile n-Butylacrylat,
- 34,3 Gewichtsteile Hydroxypropylmethacrylat,
- 22,7 Gewichtsteile Methacrylsäure,
- 23,5 Gewichtsteile Dimethylethanolamin zu 100 %igen Neutralisation der Methacrylsäure und
- 20 153,6 Gewichtsteile Butyldiglykol.

Das resultierende Reaktionsgemisch wurde mit 433 Gewichtsteilen deionisiertem Wasser auf einen Festkörpergehalt von 36 Gew.-% eingestellt. Die resultierende Dispersion besaß einen Colösemittelanteil von 9,7 Gew.-%. Sie wies kein  
25 Koagulat auf: ein 50µm starker Glasaufzug war sehr sauber, glasklar und trocknete über Nacht zu einem harten, sehr gut haftenden Film. Der pH-Wert der Dispersion lag bei 7,5 (1 : 1-Verdünnung mit Wasser). Ihre Viskosität, gemessen in einem Rotationsviskosimeter, betrug bei einem Schergefälle von 100/s 435 mPas und bei einem Schergefälle von 1.000/s 169 mPas.

Die Primärdispersion des erfindungsgemäßen Pfropfmischpolymerisats war hervorragend für die Herstellung von Wasserbasislacken, Füllern und Klebstoffen geeignet.

**Patentansprüche**

1. Olefinisch ungesättigtes hydrophiles oder hydrophobes Polyurethan (B),  
herstellbar, indem man
- 5
- (1) ein Polyurethanpräpolymer (B1), herstellbar, indem man zumindest
- (B1.1) mindestens ein Polyisocyanat und
- 10 (B1.2) mindestens ein gesättigtes und/oder olefinisch ungesättigtes  
höhermolekulares und/oder niedermolekulares Polyol,
- in einer oder in mehreren Stufen miteinander umgesetzt, so daß im  
statistischen Mittel noch mindestens eine freie Isocyanatgruppe pro
- 15 Molekül verbleibt;
- mit
- (2) mindestens einer Verbindung (B1.3) mit mindestens zwei
- 20 isocyanatreaktiven funktionellen Gruppen umgesetzt, so daß keine  
freien Isocyanatgruppen mehr nachweisbar sind, wonach man
- (3) das resultierende Polyurethan mit mindestens einem Anhydrid  
einer alpha,beta-ungesättigten Carbonsäure umsetzt.
- 25
2. Das Polyurethan (B) nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man  
für die Herstellung des Polyurethanpräpolymeren (B1)
- (B1.4) mindestens eine Verbindung mit mindestens einer blockierten
- 30 Isocyanatgruppe und mindestens zwei isocyanatreaktiven  
funktionellen Gruppen und/oder



(B1.5) mindestens eine Verbindung mit mindestens einer olefinisch ungesättigten Gruppe und mindestens zwei isocyanatreaktiven funktionellen Gruppen

5

verwendet.

3. Das hydrophile Polyurethan (B) nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man zur Herstellung des Polyurethanpräpolymeren (B1)

10

(B1.6) mindestens eine Verbindung mit mindestens einer hydrophilen funktionellen Gruppe und mindestens zwei isocyanatreaktiven funktionellen Gruppen

15

verwendet.

4. Das Polyurethan (B) nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man zur Herstellung des Polyurethanpräpolymeren (B1) mindestens ein Blockierungsmittel (B1.7) für Isocyanatgruppen verwendet.

20

5. Das Polyurethan nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man das Anhydrid der alpha,beta-ungesättigten Carbonsäure in einer Menge von 0,01 bis 0,2 Mol pro Kilogramm Polyurethan verwendet.

25

6. Pffropfmischpolymerisat, enthaltend

- 30 (A) mindestens ein aufgefropftes (Co)Polymerisat und

(B) mindestens ein Polyurethan,

herstellbar, indem man mindestens ein Monomer (a) in Lösung oder in Emulsion in Gegenwart mindestens eines Polyurethans (B) gemäß einem  
5 der Ansprüche 1 bis 5 radikalisch (co)polymerisiert.

7. Das Pfropfmischpolymerisat nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymerisat (A) ein (Meth)Acrylatcopolymerisat darstellt.

10 8. Das Pfropfmischpolymerisat nach Anspruch 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, daß das aufgepfropfte Copolymerisat (A) und/oder das gepfropfte hydrophile Polyurethan (B) hydrophile funktionelle Gruppen enthalten.

15 9. Das Pfropfmischpolymerisat nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß das gepfropfte hydrophile Polyurethan (B) Carbonsäuregruppen und/oder Carboxylatgruppen enthält.

20 10. Die Verwendung der Polyurethane (B) gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5 und/oder der Pfropfmischpolymerisate gemäß einem der Ansprüche 6 bis 10 für die Herstellung von Dichtungsmassen, Klebstoffen und Beschichtungsstoffen als Dichtungsmassen, Klebstoffe und Beschichtungsstoffe.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 00/09848

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08G18/08 C08G18/63 C08F283/00 C09D175/14

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08G C08F C09D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

PAJ, WPI Data, EPO-Internal

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 014, no. 014 (C-674), 12 January 1990 (1990-01-12) & JP 01 256512 A (MITSUBISHI GAS CHEM CO INC), 13 October 1989 (1989-10-13) abstract	1
A	DE 196 39 325 A (BASF COATINGS) 26 March 1998 (1998-03-26) column 2, line 32 -column 7, line 48; claim 1	1
A	WO 93 24551 A (ZENECA RESINS) 9 December 1993 (1993-12-09) page 2, line 4 -page 7, line 13 page 11, line 25 -page 12, line 12 page 16, line 27 -page 19, line 20; claim 1; examples	1
-/-		



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents:

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*G\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

8 January 2001

Date of mailing of the international search report

17/01/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040. Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Bourgonje, A

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 00/09848

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>WO 98 54266 A (BASF COATINGS)  3 December 1998 (1998-12-03)  cited in the application  page 7, line 15 -page 9, line 13  page 16, line 23 -page 17, line 21; claims  1,2; examples</p>	1
A	<p>EP 0 608 021 A (AKZO)  27 July 1994 (1994-07-27)  cited in the application  page 2, line 17 -page 5, line 52; claims  1-3; examples</p>	1

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 00/09848

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
JP 01256512 A	13-10-1989	JP 2591053 B	19-03-1997
DE 19639325 A	26-03-1998	AT 194154 T	15-07-2000
		BR 9711545 A	24-08-1999
		CA 2261232 A	02-04-1998
		DE 59701952 D	03-08-2000
		WO 9813404 A	02-04-1998
		EP 0928303 A	14-07-1999
WO 9324551 A	09-12-1993	AU 4316893 A	30-12-1993
		BR 9306496 A	15-09-1998
		CA 2136620 A	09-12-1993
		DE 69319731 D	20-08-1998
		DE 69319731 T	19-11-1998
		EP 0643734 A	22-03-1995
		ES 2118239 T	16-09-1998
		JP 7507086 T	03-08-1995
		SG 44644 A	19-12-1997
WO 9854266 A	03-12-1998	DE 19722862 C	14-01-1999
		EP 0986617 A	22-03-2000
EP 608021 A	27-07-1994	AT 152740 T	15-05-1997
		CA 2113964 A	22-07-1994
		DE 69402993 D	12-06-1997
		DE 69402993 T	23-10-1997
		DK 608021 T	20-10-1997
		ES 2101428 T	01-07-1997
		GR 3024210 T	31-10-1997
		JP 6299039 A	25-10-1994
		US 5494980 A	27-02-1996

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationale Aktenzeichen

PCT/EP 00/09848

## A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C08G18/08 C08G18/63 C08F283/00 C09D175/14

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08G C08F C09D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

PAJ, WPI Data, EPO-Internal

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 014, no. 014 (C-674), 12. Januar 1990 (1990-01-12) & JP 01 256512 A (MITSUBISHI GAS CHEM CO INC), 13. Oktober 1989 (1989-10-13) Zusammenfassung	1
A	DE 196 39 325 A (BASF COATINGS) 26. März 1998 (1998-03-26) Spalte 2, Zeile 32 -Spalte 7, Zeile 48; Anspruch 1	1
A	WO 93 24551 A (ZENECA RESINS) 9. Dezember 1993 (1993-12-09) Seite 2, Zeile 4 -Seite 7, Zeile 13 Seite 11, Zeile 25 -Seite 12, Zeile 12 Seite 16, Zeile 27 -Seite 19, Zeile 20; Anspruch 1; Beispiele	1

-/-



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

8. Januar 2001

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

17/01/2001

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Bourgonje, A

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/09848

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Beitr. Anspruch Nr.
A	WO 98 54266 A (BASF COATINGS) 3. Dezember 1998 (1998-12-03) in der Anmeldung erwähnt Seite 7, Zeile 15 -Seite 9, Zeile 13 Seite 16, Zeile 23 -Seite 17, Zeile 21; Ansprüche 1,2; Beispiele	1
A	EP 0 608 021 A (AKZO) 27. Juli 1994 (1994-07-27) in der Anmeldung erwähnt Seite 2, Zeile 17 -Seite 5, Zeile 52; Ansprüche 1-3; Beispiele	1

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Intern. Aktenzeichen

PCT/EP 00/09848

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
JP 01256512 A	13-10-1989	JP 2591053 B	19-03-1997
DE 19639325 A	26-03-1998	AT 194154 T	15-07-2000
		BR 9711545 A	24-08-1999
		CA 2261232 A	02-04-1998
		DE 59701952 D	03-08-2000
		WO 9813404 A	02-04-1998
		EP 0928303 A	14-07-1999
WO 9324551 A	09-12-1993	AU 4316893 A	30-12-1993
		BR 9306496 A	15-09-1998
		CA 2136620 A	09-12-1993
		DE 69319731 D	20-08-1998
		DE 69319731 T	19-11-1998
		EP 0643734 A	22-03-1995
		ES 2118239 T	16-09-1998
		JP 7507086 T	03-08-1995
		SG 44644 A	19-12-1997
WO 9854266 A	03-12-1998	DE 19722862 C	14-01-1999
		EP 0986617 A	22-03-2000
EP 608021 A	27-07-1994	AT 152740 T	15-05-1997
		CA 2113964 A	22-07-1994
		DE 69402993 D	12-06-1997
		DE 69402993 T	23-10-1997
		DK 608021 T	20-10-1997
		ES 2101428 T	01-07-1997
		GR 3024210 T	31-10-1997
		JP 6299039 A	25-10-1994
		US 5494980 A	27-02-1996